



TITLE:

新しい無機材料の電氣的性質とその應用

AUTHOR(S):

阿部, 清

CITATION:

阿部, 清. 新しい無機材料の電氣的性質とその應用. Bulletin of the Institute for Chemical Research, Kyoto University 1953, 31(s): 93-101

ISSUE DATE:

1953-07

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/75389>

RIGHT:

新しい無機材料の電氣的性質とその應用

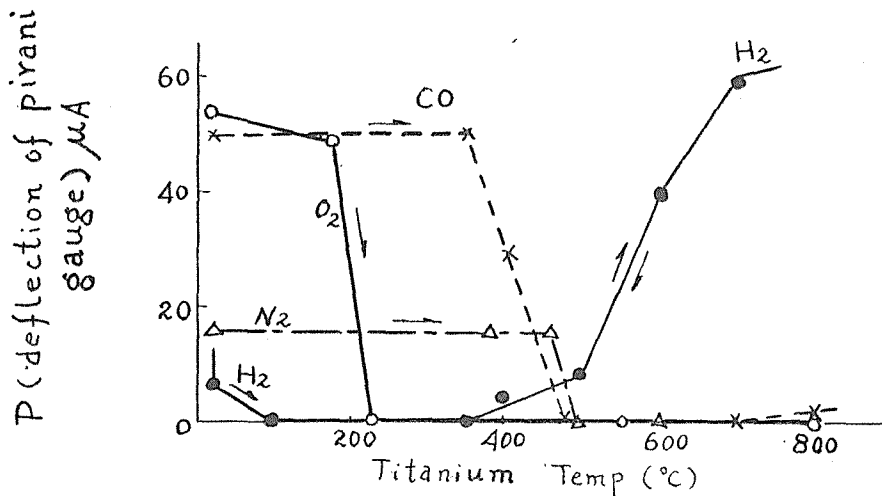
阿 部 清

最近の電氣材料界の進歩發達は全く驚異的で我々が夢想さえしなかつた優秀な新材料が續々と發表されこの方面の専門家もその研究に追われどうしといった状態である。將來この様な材料が多量に生産され利用者側がこれを廉價に入手出来る様になると電氣工學關係の機器の構造及び性能は現在のものと全然異なるものとなり一大躍進を見るであろう。以下この種の新材料の内無機質のものゝ電氣的性質とその應用に就て簡単に解説する。

〔I〕 金屬チタン及びチタン半導體

(a) 金屬チタン¹⁾²⁾³⁾

最近金屬チタンが各方面で話題に昇る様であるがその原因は別講西村教授の講義にある如くこの金屬が極めて優秀な物理的並びに化學的性質を持ち航空機關係材料として無くてはならぬものとなつてきたためである。金屬チタンの比抵抗は $42\mu\Omega\text{cm}$ 、その溫度係数は $5.46\times 10^{-3}/^{\circ}\text{C}$ で電線としても逆に抵抗線としても使用價值がない。然しこの金屬のガス吸着力（ゲツタ作用）は極めて顯著で第1圖は各種のガスに就て求めた金屬チタンの吸着特性を示すものである。これから



第 1 圖

明な通り酸素では 200°C 以上、窒素及び一酸化炭素では 400°C 以上で急激に壓力が減少し高温でも吸着ガスを放出しない。但し水素は室温乃至 400°C までの間で完全に吸収されるが 400°C を越えると放出が始まり 800°C で吸収した水素の殆んど全部を放出する。一方現在小型眞空管に使用しているバリウム・ゲツタは空氣中で不安定のため取扱いが厄介であるのみでなく蒸氣壓が高く

高電圧管には利用出来ない。然もその吸着膜は一度加熱されるとその吸着能力を著しく減ずる等の欠点がある。従つてもしこの金属チタンを真空管の陽極として使用すると特別なゲツタが不用となり真空管製作工程が簡単となるのみでなく現在のニツケル、モリブデンに比し遙に軽いから機械的振動による陽極の變位など起らなくなる等多くの利点がある筈で近い將來必ずチタン陽極の真空管が市場に出るであらう。

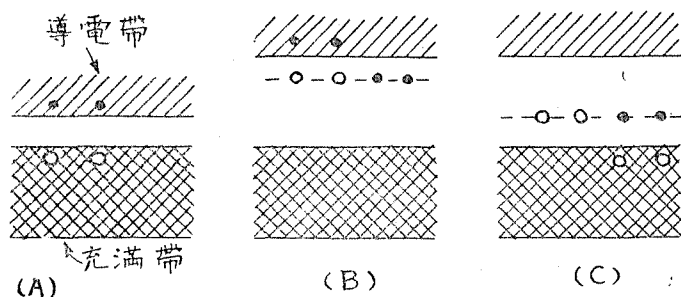
次にチタンの酸化物 (TiO_2) の誘電率は 100 程度でアルミニウムの酸化物のそれより遙に大である。従つて現在の電解蓄電器のアルミニウム箔の代りにチタン箔を用いその表面を電解で酸化させてルチルの薄膜を型成さすと小容積で大なる静電容量を持つ蓄電器が得られる筈でこれ又近い將來アルミニウム電解蓄電器を市場から驅逐するであらう。

更にもしこの金属が現在のジュラルミン程度の價格で多量に入手可能となる時代が來ればジュラルミンより機械的性質が勝つていて耐腐蝕性も遙に高いのであるから電車の車體配電板等強度と腐蝕が問題となる電氣關係裝置の構造材料に用いられるであらう。今後如何にして廉價に多量生産されるかこの方面の研究に従事する科學技術者に課せられた一大宿題である。

(b) 半 導 體

最近電氣工學界に新しいスターとして登場して來た材料に半導體がある。この講義の大半が半導體材料の説明であるからチタン半導體の性質を述べる前に半導體の物性論的説明を簡単に記述する。

半導體とはその名が示す通りその比抵抗が常溫附近で金属(導體)と絶縁物との中間の値を持つているもの換言すると $1 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ から $1 \times 10^5 \Omega \text{cm}$ 程度の比抵抗を持つ物質の總稱である。但し上記の数値は半導體の本質から出たものでなく現在の半導體の比抵抗が上記の範囲にあると云うことで學問的に價值のある數字でない。物性論的には導體、半導體、絶縁物三者それぞれ特有のエネルギー帶域構造を持つことから三者の差異を説明することが出来るのである。第2圖は



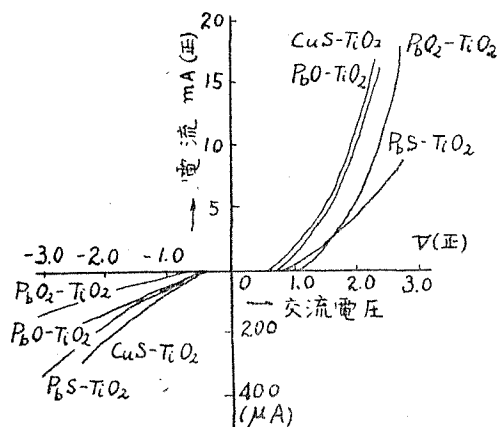
第 2 圖

半導體個々の結晶の電子エネルギー最高準位の近傍のエネルギー帶域構造を示すもので(A)はいわゆる眞性半導體のそれである。この帶域構造は禁制帶の幅が狭いだけで絶縁物のそれと同一である。従つて低溫ではこれに電

壓を加えても電流は流れない。然し溫度が上昇すると禁制帶の幅が狭いから充滿帶の小數の電子が導體へ熱勵起されて傳導電子となり電流が流れる様になる。(B)及び(C)は結晶内に不純物原子が介在するとか或は成分原子が過剰に存在するとかのためいわゆる準原子準位が禁制帶に現

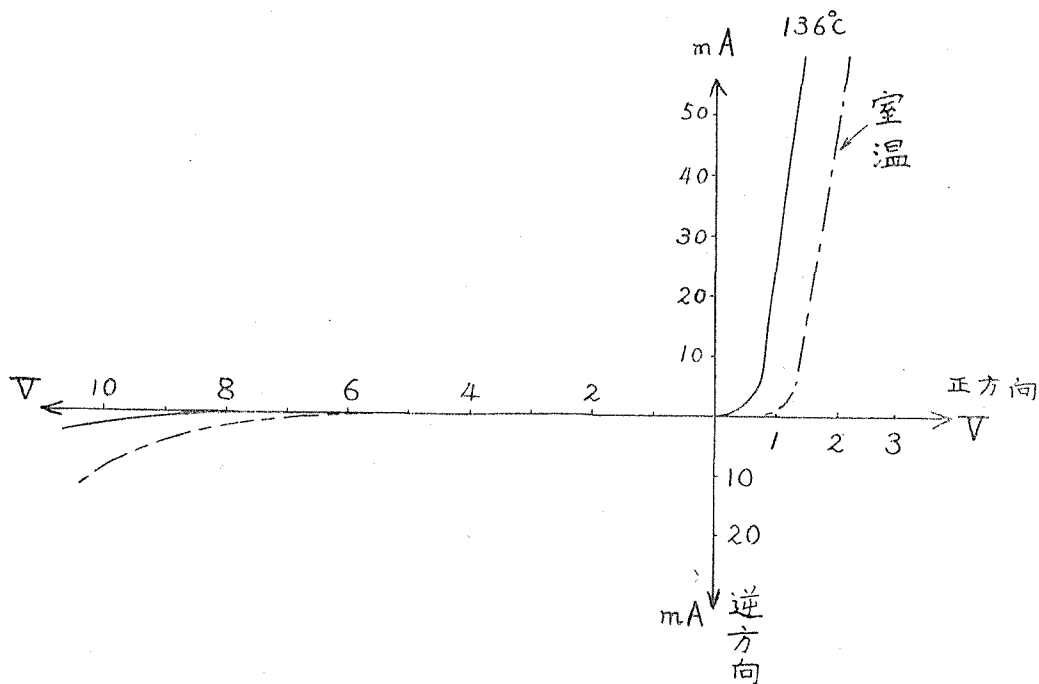
われる場合である。(B)では準原子準位を満たしている電子が熱励起で導電帯へ上つて伝導電子となる型でこの様な半導体を N 型(過剰型)半導体と云う。(C)は空の準原子準位へ充滿帯の電子が熱励起され充滿帯に電子の空席即ち正孔が出来電流がこの正孔の移動に依つて流れたと考えてよい型でこの様な半導体を P 型(不足型)半導体と云う。以上の説明から容易に想像出来る通り半導体の抵抗温度係数は負である。この外半導体には整流作用がある。

(c) チタン半導体⁴⁾



第3圖

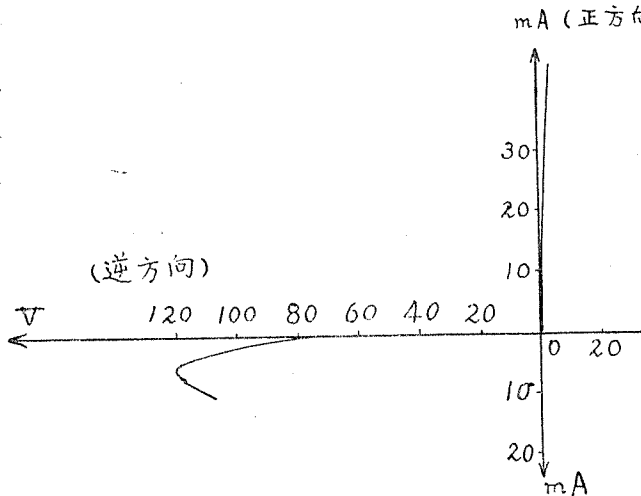
酸化チタン焼成物を高温中で水素又は炭素で還元すると金属チタンが過剰となり N 型半導体が得られる。筆者の研究室では田中教授が中心となりこの種の半導体に關し數年來研究して來たがこゝでは今後發展性の大きい整流作用に就て紹介する。第3圖はこの種の半導体と PbO_2 , PbO , PbS , CuS 等の半導体を接觸させた時の 60c/s の電壓に對する整流特性で PN 接合となつてゐるものゝ整流特性は優秀である。最近米國でもチタン半導体の整流器の研究に着手しその第1報が J N



第4圖

B S (Vol. 49 Aug. 1952) に發表された. 第4圖は金屬チタンの表面を酸化しそれを水素で還元したものゝ整流特性で室温よりも高温での特性が反つて良好である. このことは從來のセレン或は亞酸化銅整流器に見ることの出来なかつた特徴で高温用整流器としての將來性に富んでいる. 筆者の研究室では浪大の吉田助教が中心となりこの種の半導體のトランジスタ作用に就て目下研究中であるが最近トランジスタ作用のあることを見出した.

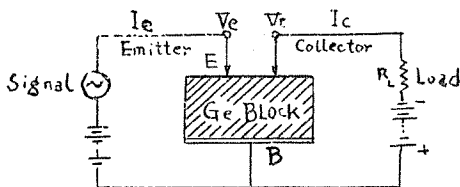
〔Ⅱ〕 ゲルマニウム半導體⁵⁾⁶⁾



第 5 圖

電子工學界最近の最大のトピックスはゲルマニウム・トランジスタである. これは1948年米國ベル研究所で發表した劃記的發明で L. de Forest の三極管發明以來約50年間電子工學界に君臨していた真空管に近い將來代るであろうと考えられてゐるものである. トランジスタに用いるゲルマニウムは第5圖に示す如き高逆耐電壓のゲルマニウム検

波器に使用したものと同一でその純度は 99.9999 % 程度の極めて高いもので比抵抗 $1 \sim 10 \Omega \text{cm}$ の N 型半導體である. その構造には點接觸型 (A 型トランジスタ) と接合型がある. 第6圖は A 型



第 6 圖

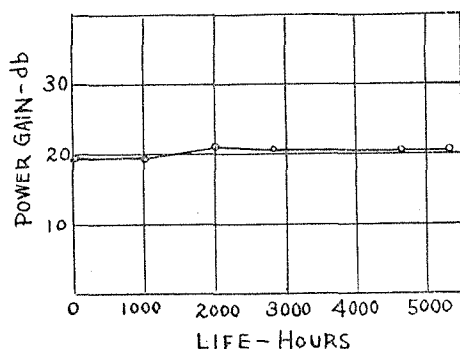
トランジスタを増巾用に使用する時の結線圖である. A 型のゲルマニウム塊の厚さは $0.5 \sim 2.0 \text{ mm}$ でエミッタ (E) 及びコレクタ (C) の猫のヒゲと呼ばれる織條は太さ $0.05 \sim 0.125 \text{ mm}$ の磷青銅線で兩線の間隔は $0.05 \sim 0.25 \text{ mm}$ 程度である. 一方ゲルマニウムは裏面は接觸抵抗を僅

少にするためロヂウムを鍍金してこれを第3極 (B) として使用する. この様な構造のものを圓筒形容器内に收めて使用するのであるがこの容器の直径は 5 mm , その長さ 16 mm でその體積は $\frac{1}{3} \text{ cm}^3$ 程度で現在のザブミニアチューブの $\frac{1}{4}$ 程度である. 今ゲルマニウムの裏面の B 極の電位を基準に取つてエミッタには檢波器として使用する時の順方向の偏倚電壓をコレクタには逆方向の偏倚電壓を加へエミッタ側に入力信號を入れるとコレクタ側に増巾された信號が得られる. この場合エミッタ電流を I_e , コレクタのそれを I_c , 又その電壓をそれぞれ V_e , V_c として

$$\alpha = - \left(\frac{\partial I_c}{\partial I_e} \right) V = \text{const}, \quad (1)$$

で定義される電流増巾率は2~3程度である。然らば何故に電流増巾が可能であろうか、これに對しては次の様に考えると一應説明がつく。前述の如き高純度のゲルマニウムの表面に空氣があたり酸素その他のガスが吸着されるがこの酸素はゲルマニウム内の電子を捕えその結果ゲルマニウム表面に空間電荷層が出来る。而してこの空間電荷層はN型ゲルマニウム半導體の過剰電子を表面からやゝ離れた内部に追いやリエミッタに正方向の偏倚電壓を加えても前記過剰電子のエミッタ流入を困難ならしめる。その結果エミッタへはゲルマニウム原子の價電子が流入しそのあとに正孔が出来ることとなる。換言するとエミッタへ價電子が流れ込んだことはエミッタから正孔がゲルマニウム中に流入したことになる。一方これらの正孔はコレクタ電極の逆方向電界のためこの方向に移動する。その結果コレクタ堰層内の空間電荷を變化しポテンシャル障壁の高さを低くする。以上の如き電荷の運動でコレクタ抵抗が著しく減少してゝコレクタからゲルマニウムに向う電子電流が著しく増大するのである。尙この増合負荷抵抗 R_L の價をコレクタ抵抗 R_C とマツチする價、例えば40,000 Ω 程度にすると電力利得は20db以上となる。

ゲルマニウムトランジスタは上述の如き優秀な性質を持つてゐるが發明當時問題となつたことは壽命であつた。最近この點も解決され殆んど半永久的の壽命を持つものが完成されたとのことである。以下簡単にその發達の經路を説明する。トランジスタの動作が不安定となる原因として(1)接觸點の機械的移動(2)接觸面の大氣中の藥品による汚染、(3)周圍溫度の變化(4)等價基板抵抗の變化等が挙げられる。實驗の結果によるとエミッタ・コレクタ間の間隔 S が大となる程電流増巾率 α が小となり $S > 0.15\text{mm}$ で $\alpha < 1$ となる。又 $-50^\circ\text{C} \sim +50^\circ\text{C}$ の溫度變化に基く α の全變化は約50%で溫度上昇と共に α は増大する。一方コレクタ側の抵抗 R_C は溫度上昇と共に減少するから電力利得としては溫度の影響が相殺され大體一定となる。従つて(1)~(3)迄の原因を除くには主要部を吸濕性少なく接着力大なる樹脂で包埋すればよいこととなる。但しこの場合使用する樹脂としては(a) S ならびに接觸壓力に變化を起さぬため硬化時の收縮が少ないものであること。(b)重合過程中揮發物を出さぬこと。(c)熱傳導率が大であることの三條件を滿足するものでなければならぬ。B.N. Slade (RCA Review, Dec. 1951) 氏は以上の條件を滿足する樹脂として CIBA 社發明のアラルダイト (Araldite) を採用した。第7圖はアラルダイトで主



第7圖

要部を包埋したトランジスタの壽命試験の結果である。これから明な通り6000時間動作せしめても電力利得は全然變化してない。最近の發表では70,000時間以上の壽命試験に合格してゐることである。次に(4)の原因に就て一言する。コレクタ電流が大になるとこの電流にもとずく等價基板抵抗での電壓降下が大となる。然るにこの電壓降下はエミッタに對し正の偏倚電壓として働くからこのためエミッタ電流が増加し從

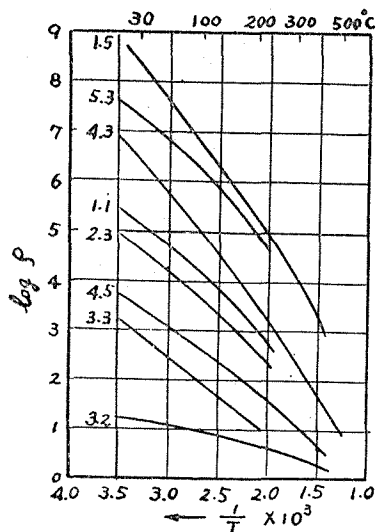
つてコレクタ電流が増すと云ういわゆるフィードバックの現象が現われて回路的に不安定となる。この原因を除くには $\alpha < R_e/R_b$ (エミッタの等価抵抗 R_e , 基板の等価抵抗 R_b) であることが必要である。換言するとゲルマニウムの抵抗が出来る限り小さい方がよいことになる。初めは $10\ \Omega\text{cm}$ 程度の結晶を使用していたので $R_b=250\ \Omega$ 程度であつたが最近 $R_b=70\ \Omega$ 程度にまで下つた。従つて $R_e=700\ \Omega$ として $\alpha < 10$ ならば安定と云うことになる。前述の通り α は $2 \sim 3$ であるから基板抵抗に基く不安定も解決された。

最後に接合型であるがこれは一つのゲルマニウム結晶の内部に N.P.N 型と N 型の間に P 型の薄層があるもの或は逆に P.N.P と P 型の間に N 型が挟まつた構造になつたもので A 型に比べて電流の流れる面積が大であるため出力が大である特徴がある。

以上の如くトランジスタは熱陰極のない三極管でその特性もゲルマニウムを使用するものは極めてよい。将来電子工學界の寵兒となるであろう。ゲルマニウム以外の半導體でゲルマニウムに劣らぬトランジスタが生れるかは今後に残された興味ある問題である。

〔Ⅲ〕 フェライト⁷⁾

半導體で電氣工學界で再び注目され始めた材料はフェライト (Ferrite) である。フェライトは M^{2+} , Fe_2O_3 なる化學組成を持ち、天然産の鑛石 MgAl_2O_3 と同一のスピネル型結晶構造の化合物である。但し M^{+2} は 2 價の金屬で M^{+2} が Mn, Fe, Co, Cu, 等の場合は何れも強磁性體である。加藤、武井兩氏の發明にかゝる P.O. 磁石は古から知られた磁性材料であるが、これは $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ の固溶體でフェライトの一種である。最近 Phillips で Ferroxcube という新しい材料を發表した。これは Cu, Mg, Mn, Ni 等のフェライトに夫々 Zn フェライトを混合して得られる固溶體で導磁率が比較的によく 1000 程度で然も電氣抵抗が $10^6\ \Omega\text{cm}$ 程



第 8 圖

度であるため渦流損失が少なく高周波磁心として従来の壓粉磁心よりも性能が勝つていたのでこの方面で重要視するようになって來た。

次に前述の通り半導體の抵抗溫度係数は負であるがこの價が大である。換言すると溫度に敏感な抵抗體が要求される場合が少くない。いわゆるサーミスタ (Thermistor) がそれである。この種の材料もその研究の歴史は相當古いのであるが最近通信方面で自動利得制御、マイクロ波電力計等への應用が見出されたため再び斯界の注目を引く様になり、この方面にもフェライト系の材料が用いられるに至つた。

一般に半導體の電氣抵抗 ρ は或溫度範圍では次の式で與えられる。

$$\rho = A e^{B/T} \quad (2)$$

こゝに T は絶對溫度、 A 及び B は材料特有な常數である。第8圖は第1表に示す如き各種のスピネル型半導體の $\log \rho$ と $1/T$ の關係である。但しこの表では便宜上 O の成分を省略した。

更に(2)式から抵抗溫度係數 α は

$$\alpha = -\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dT} = -\frac{B}{T^2} \quad (3)$$

第1表

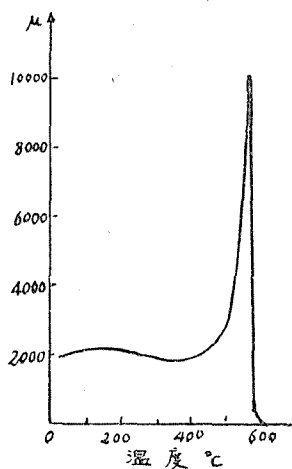
番號	組 成	番號	組 成
1.1	Fe ₄ Ni ₂	3.3	Co ₄ Mn ₂
1.5	Fe ₄ Cd ₂	4.3	Mn ₄ Co ₂
2.3	Fe ₄ Mn ₂	4.5	Mn ₄ Cu ₂
3.2	Co ₄ Ni	5.3	Cu ₄ Fe ₂

で B の大となる程溫度に敏感なものが得られることとなる。實驗の結果によると B の大なるもの程 ρ が高く ρ の低いもの程 B は小である。然し ρ が餘り大であると實用的に都合が悪い。換言すると ρ が小で B の大なる程よいとい

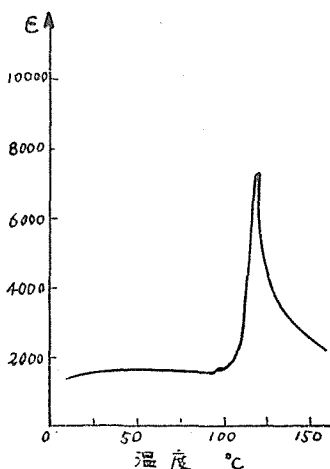
うことになる。従つて Co₄Mn₂ 或は Mn₄Cu₂ 等が上記條件に近い材料であるということになる。

筆者の研究室では田中教授の指導で神原學士がこの方面の研究に従事しているのであるが數年前この種の材料特に Zn 系フェライトの見掛の誘電率が極めて大で 5×10^5 程度にも及ぶこと更に整流作用を示すこと等を見出し目下その機構を検討中である。

〔IV〕 チタン酸バリウム磁器^{8), 16)}



第10圖



第9圖

電氣及び磁氣がクーロンの法則で律せられることは萬人の知る所であるが、最近まで誘電率 ϵ と導磁率 μ との間には特性的に大なる差があつた。ところでチタン酸バリウム (BaTiO₃) 磁器の ϵ と溫度との關係が第9圖に示す如きものであることが今から約9年前に日、米、ソ三國で殆んど同時に發見されるに至り ϵ と μ との間の類似性が明になつて來た。第10圖は強磁性

體であるパーマロイの初導磁率の溫度特性であるがこれと ϵ の溫度特性とを比較すると兩者の餘りにも類似性の強いのにむしろ驚くのである。即ち BaTiO₃ の出現はクーロンの法則の正確性を一層明にしたもので電磁氣學上極めて意義深いものがある。筆者の研究室では田中教授が中心となり株式會社村田製作所の協力を得て數年來この材料に關する基礎的並びに應用的方面の研究

に従事しているのであるがこゝには應用方面の概要を紹介する。

上述の如く BaTiO_3 磁器は強磁性體との類似性が高く従つて強磁性體でよく知られている飽和現象、ヒステリシス現象その他いわゆる分域 (Domain) 構造で説明の出来る一連の性質を持っている。この様なことから BaTiO_3 の如き物質を強誘電 (Ferroelectric) 體という。

以上の説明から明な通りこの材料の誘電率は極めて大である。従つてこれを蓄電器の誘電體として使用すれば體積が小で静電容量の大きい蓄電器が得られる。但し第9圖から明な通り Curie 點に近づくと ϵ が急に増加するのみでなく強誘電性の溫度範圍では $\tan\delta$ が大でその溫度特性もよくない。従つてこの様な欠點が餘り問題にならず、むしろ體積の小であることが第一義的に要求される場所の蓄電器に使用されている。但し BaTiO_3 に他の金屬酸化物を混じて得られる固溶體の Curie 點は添加物の種類及びその分量で著しく變る。従つてこれ等の固溶體を適當に組合すと ϵ が大で而もその溫度特性が平滑に近いものが得られる。この様な材料を誘電體とする蓄電器が市場に出るのも近いことであらう。

次に BaTiO_3 磁器は酸化チタン (TiO_2) と炭酸バリウム (BaCO_3) とを1:1のモル比に混合して $1,300^\circ\text{C}$ 以上の高温で焼成して得られる微結晶の集合體であるから勿論等方性のものである。しかし一度電界を加えると電界の方向に分極が起り方向性が出來て壓電現象を示す様になる。而して一度高電壓を加えたものはこれを取り去つても分極が残り永久に壓電體として動作するのである。しかも微結晶の集合體でありながら大きい壓電率を持っている。この性質は色々な方面に利用し得るのであるが以下その主なるものを記述する。

(i) 水中聽音關係。從來測深儀、魚探機等水中聽音機には磁歪振動子が使用されていたが BaTiO_3 の方が電氣音響變換能率が高いため現在 BaTiO_3 磁器振動子が磁歪型に代つて用いられる様になつた。

(ii) 探傷機。 BaTiO_3 磁器を探傷機に使用した場合從來の水晶振動子よりも遙に感度が高いことが明となつた。將來 3Mc/s 以下のこの種振動子には BaTiO_3 磁器が用いられるであらう。

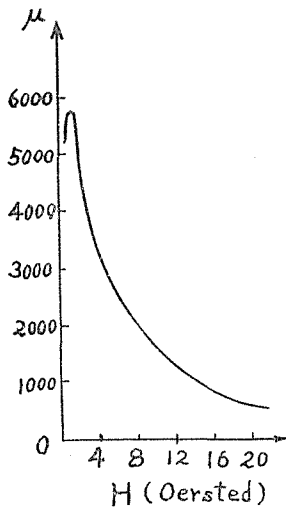
(iii) 強力超音波關係。從來低周波では磁歪振動子が高周波では水晶が使用されてきた。然し前述の通り磁歪振動は内部損失が大で能率低く少し高い周波數には不適當である。一方水晶は天然産のものであるから大型振動子が得難い。 BaTiO_3 は以上の欠點がなく誘電率、壓電率共に大であるからインピダンスが低く、従つて低電壓で能率よく動作するのみでなく焼成物であるから振動子に任意の曲面を與え超音波を集中發射することも容易である等多くの利點がある。將來化學工業その他の方面でその偉力を發揮するであらう。

(iv) 音響機器關係。既にピックアップ、マイクロホン等にも應用されその性能の優秀性が認められている。最近我々の研究室では BaTiO_3 壓電體を音叉又は音片の勵振に利用する研究を行っているが、從來の電磁式勵振法に比較してあらゆる點で勝つていることが明となつた。

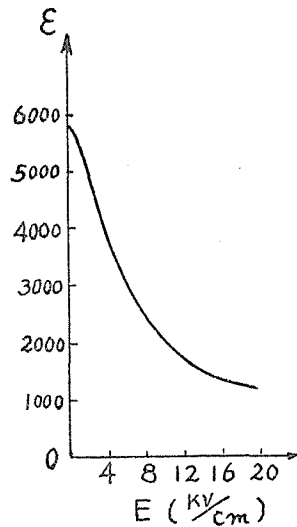
(V) 濾波器。 BaTiO_3 磁器を主體とする共振子を濾波器として使用すると從來の水晶共振子を用いたものより通過帶域巾が廣くラヂオ受信機用濾波器として將來性があることが明となつ

た。

(Vi) 誘電増巾。現在各國で盛んに研究されてる磁器増巾器は、第11圖に示す如く強磁性體の導磁率 μ が磁界 H の強さに依つて著しく變化する現象を利用したものである、然るに BaTiO_3



第11圖



第12圖

磁器の誘電率 ϵ と電界 E との關係を測定すると第12圖に示す如く μ と H の變化に非常によく似ている。従つて磁氣増巾と同一の原理に基く誘電増巾器が得られる筈で米國では既にこの種の増巾器が實用されてるとのことである。我々の研究室でも目下この増巾に適す材質に就て研究を進めている。

以上これを要するに原理的には現在強磁性體を使用している多くの分野を BaTiO_3 磁器で

置換し得る筈で、而も前者が電流によつて動作するために線輪を必要とするに對し後者は電壓で動作するのであるから線輪が不用となる。従つて BaTiO_3 磁器を利用することにより現在の電氣機器の構造を簡單化し且つ能率を高め得る筈でこの材料の應用は將來益々その範圍が擴大されるであらう。

結 言

以上極めて簡単に新興無機質材料の電氣的性質とその應用に就て述べた。この講義が今後の電氣材料の進歩に少しでも役立てば筆者に取り望外の喜びである。

文 献

- 1) J.P. Walker: Light Metal Age. Feb. April (1950).
- 2) J.B. Sutton 外3: Metal Progress. p. 716. (1950).
- 3) 阿部: 京大化研報告, 第29集, Tune (1952).
- 4) 阿部, 田中: 同上, 第18集, July p.97 (1949).
- 5) Bell Lab. Rec. p.321. (1948).
- 6) Shockley: B.S.f.J. 28. 435 (1949).
- 7) 阿部, 田中: 電評, 39, No. 1p.6 Jan. (1951).
- 9) 田中: エレクトロニシアン, 2, P.22 (1953).
- 10) 阿部: 昭28年連合大會部門講演.